

## ANTIFOULING FLUORORESIN COATING

31353 U.S. PTO  
10/766940



**Patent number:** JP6248222  
**Publication date:** 1994-09-06  
**Inventor:** MAEDA KAZUHIKO; others: 02  
**Applicant:** CENTRAL GLASS CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** C09D127/12; C09D5/00; C09D129/10;  
C09D131/04; C09D171/02  
- **europen:**  
**Application number:** JP19930040158 19930301  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP6248222

**PURPOSE:** To provide an antifouling fluororesin coating freed from such drawbacks of conventional fluororesin coatings as to be conspicuous in stains when used outdoors.  
**CONSTITUTION:** The antifouling fluororesin coating containing (A) a solvent- soluble fluorocopolymer having at least fluorolefin structural unit and hydroxyl group and (B) at least one kind of compound selected from ethylene glycol-based compounds and polyethylene oxide-based compounds. This coating develops little stain when used outdoors, thus mitigating maintenance operations such as cleaning and washing for a long period of time.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-248222

(43)公開日 平成6年(1994)9月6日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 127/12	P F G	9166-4 J		
5/00	P P G	6904-4 J		
	P S D	6904-4 J		
129/10	P F P	6904-4 J		
131/04	P F R	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-40158	(71)出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(22)出願日	平成5年(1993)3月1日	(72)発明者	前田 一彦 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社東京研究所内
		(72)発明者	中村 武志 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社東京研究所内
		(72)発明者	堤 憲太郎 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社東京研究所内
		(74)代理人	弁理士 坂本 栄一

(54)【発明の名称】 防汚性フッ素樹脂塗料

(57)【要約】

【目的】 屋外での使用において汚れが目立つというフッ素樹脂塗料の欠点を無くす。

【構成】 少なくともフルオロオレフィン構造単位およびヒドロキシ基を有する溶剤可溶型の含フッ素共重合体ならびにエチレングリコール系化合物およびポリエチレンオキシド系化合物から選ばれた一種以上の化合物を含有することを特徴とする防汚性フッ素樹脂塗料。

【効果】 本発明の防汚性フッ素樹脂塗料は屋外使用において汚染が少なく、長期にわたって清掃、洗浄などの保守作業を軽減し得る。

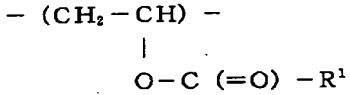
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともフルオロオレフィン構造単位およびヒドロキシ基を有する溶剤可溶型の含フッ素共重合体ならびにエチレングリコール系化合物およびポリエチレンオキシド系化合物から選ばれた一種以上の化合物を含有することを特徴とする防汚性フッ素樹脂塗料

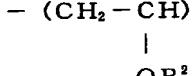
【請求項2】含フッ素共重合体100重量部に対するエチレングリコール系化合物およびポリエチレンオキシド系化合物から選ばれた一種以上の化合物が0.1~70重量部であることを特徴とする請求項1記載の防汚性フッ素樹脂塗料

【請求項3】フルオロオレフィン構造単位が- $(CC_1F-CF_2)$ -、- $(CF_2-CF_2)$ -または- $(CH_2-CH_2-CF_2)$ -である請求項1~2記載の防汚性フッ素樹脂塗料

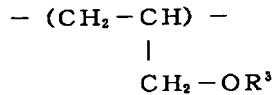
【請求項4】共重合体が一般式



( $R^1$ は炭素数1~22である直鎖状、分岐状もしくは脂環式のアルキル基、芳香族基、エステル結合やエーテル結合を含む基あるいはこれらの組み合わせからなる有機基である。)で表される構造単位、または一般式

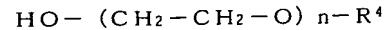


( $R^2$ は、 $R^1$ と同じ。)で表される構造単位、または一般式



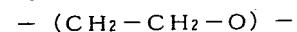
( $R^2$ は、 $R^1$ と同じ。)で表される構造単位から選ばれる一種以上の構造単位を含有する請求項1~3記載の防汚性フッ素樹脂塗料

【請求項5】エチレングリコール系化合物が一般式



( $R^4$ は、水素、炭素数1~26の分岐または置換基を有することもあるアルキル基、アルケニル基、脂環式アルキル基、芳香族基または- $C(=O) - R^5$ で表される有機基( $R^5$ は炭素数1~26の分岐または置換基を有することもあるアルキル基、アルケニル基、脂環式アルキル基、芳香族基である。)、nは1~3の整数である。)で表されるエチレングリコールモノエーテル類またはエチレングリコールモノエステル類である請求項1~4記載の防汚性フッ素樹脂塗料

【請求項6】ポリエチレンオキシド系化合物が



で表される繰り返し単位4~500個をブロック単位としてまたはランダム単位として分子中に含む化合物である請求項1~4記載の防汚性フッ素樹脂塗料

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は防汚性を付与した耐候性フッ素樹脂塗料に関する。

## 【0002】

【従来技術】従来から含フッ素共重合体の優れた耐候性を利用したフッ素樹脂塗料が工業化されている。特に最近になって硬化部位を持つ溶剤可溶型の含フッ素共重合体が合成され(たとえば特開昭57-34107号公報、特開昭61-57609号公報など)、建築、自動車、化学工業などの分野における耐候性塗料として数多く応用されている。また、環境面を重視し有機溶媒の排出量を抑えた水系や粉体型塗料も実用化されている。これらの塗料樹脂の主成分はクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンあるいはフッ化ビニリデンなどのフッ素系原料であり、共重合成分としてビニルエスチルやビニルエーテルなどの他の炭化水素系モノマーを使用することによって樹脂の溶解性を増大させたものである。

【0003】しかしながら、これらの溶剤可溶型フッ素樹脂塗料は、耐候性には優れているものの汚れ易いといった欠点があげられる。解決手段として、樹脂のガラス転移点を高くすることで表面硬度を高めようとする試みが一般的に行われている。この表面硬度を高めたフッ素樹脂塗料は、カーボンブラックの付着テストやマジックインキによる汚れテストでは防汚性の効果が発現するものの、実際の暴露試験ではやはり汚れ易く、明確な防汚性の改善には至っていない。

## 【0004】

【問題点を解決するための手段】本発明者らは、かかる問題点について鋭意検討を重ねた結果、本発明に到達したものである。すなわち、本発明者らは、クロロトリフルオロエチレン系、テトラフルオロエチレン系およびフッ化ビニリデン系の塗料からなるフッ素樹脂塗膜の汚れ試験を行った結果、フッ素樹脂の有する疎水性が汚れの吸着平衡状態に大きく関与していることを見だし、それに基づいて該塗料に親水性化合物の添加を試みた結果、暴露試験において優れた防汚性が得られ、本発明に至ったものである。

【0005】すなわち、本発明は、含フッ素共重合体を主成分とする塗料において、含フッ素共重合体100重量部に対し0.1~70重量部のエチレングリコール系化合物またはポリエチレンオキシド系化合物から選ばれた一種以上の化合物を配合することを特徴とする防汚性フッ素樹脂塗料である。

【0006】フッ素樹脂塗料は、一般にクロロトリフルオロエチレンやテトラフルオロエチレンなどのフッ素系モノマーと他のビニル系化合物の共重合体からなるため、塗膜表面で水をはじき易く、その結果部分的に水の流れる道ができ、しかも水は常に同じ道筋を通って流れ

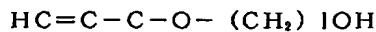
る傾向があるため、塗膜全面に付着する水分は非フッ素系塗料の場合と比べ少ないにも拘わらずこの水の流路においては却って多くなり、その部分によごれが付着し易くなるものと考えられる。

【0007】本発明に使用される含フッ素共重合体は、分子中にクロロトリフルオロエチレン構造単位 [-(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-CF<sub>3</sub>)-]、テトラフルオロエチレン構造単位 [-(CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>)-]、フッ化ビニリデン構造単位 [-(CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)-] のうち少なくとも1種以上のフルオロオレフィン構造単位と硬化部位としてヒドロキシ基を含むことを必須とする溶剤可溶型の共重合体である。

【0008】本発明に使用できるフルオロオレフィンとしてはクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンを挙げることができ、これらの2種以上あるいはエチレン、プロピレン、ブテンなどの炭化水素系オレフィンと合わせて使用することも可能である。

【0009】フルオロオレフィンとの共重合成分としてはビニルエステル (CH<sub>2</sub>=CHOC(=O)R<sup>1</sup>)、ビニルエーテル (CH<sub>2</sub>=CHOR<sup>2</sup>)、アリルエーテル (CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>OR<sup>3</sup>) または (メタ) アクリレート (CH<sub>2</sub>=C<sup>6</sup>R<sup>6</sup>C(=O)OR<sup>7</sup>) を用いた系が好ましい。これらの化合物においてR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>7</sup>は炭素数1~22であって、置換基を有することもある直鎖状、分岐状もしくは脂環式のアルキル基、芳香族基、エステル結合やエーテル結合を含む基またはこれらの組み合わせからなるものであり、R<sup>6</sup>は水素またはメチル基である。また、これらのR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>7</sup>が有することのある置換基は特に限定する必要はないが、たとえば、アルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、エボキシ基、アミド基、イソシアネート基、オキサゾリン基、ヒドラジン基またはシラン基などが挙げられる。

(R<sup>8</sup>は、HまたはCH<sub>3</sub>、mは0または1、nは1~5の整数である。) で表されるモノマー、一般式



(R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>は、HまたはCH<sub>3</sub>、Iは1~10の整数である。) で表されるモノマー、および



ならびにこれらのモノマーのOH基を $\epsilon$ -カプロラクトンで変性したモノマーを例示できるが、エチレングリコールモノアリルエーテルに代表されるヒドロキシアルキルアリルエーテルやヒドロキシブチルビニルエーテルな

【0010】具体的には、ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、イソカプロン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリック酸ビニル、ステアリン酸ビニル、ベオバー9(昭和シェル石油製)、ベオバー10(昭和シェル石油製)等の脂肪酸ビニルエステルおよび安息香酸ビニル、p-t-ブチル安息香酸ビニル等の芳香族カルボン酸ビニルエステルが例示できる。またこれらのビニルエステルを2種類以上組合せて使用することも可能である。

【0011】ビニルエーテルとしては、例え、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、イソオクチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテルおよびヒドロキシブチルビニルエーテル等が挙げられるが、経済性、取扱の容易さ等を考慮すると、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテルが好ましい。

【0012】アリルエーテルとしては、脂肪族アルキルアリルエーテル、例え、エチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテルなど、芳香族アリルエーテル、例え、ベンジルアリエウエーテル、およびその他としてアリルグリシジルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテルなどが挙げられる。

【0013】本発明に使用できるヒドロキシ基含有の不飽和二重結合性化合物としては、前述のビニルエステル、ビニルエーテル、アリルエーテルあるいは(メタ)アクリレートであって、末端もしくは側鎖に1個あるいは多数のヒドロキシ基を有するものが好ましい。例え、一般式

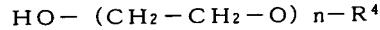


どのヒドロキシアルキルビニルエーテル、ヒドロキシエチルアクリレートに代表されるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートなどが好ましい。

【0014】また、本発明の含フッ素共重合体は顔料分散性などの特性を改良するためにカルボン酸含有の不飽和二重結合性化合物を共重合成分として導入することも好ましい。このカルボン酸含有の不飽和二重結合性化合物は特に限定されないが、たとえ、ビニル酢酸、アリル酢酸、クロトン酸、ウンデシレン酸、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸などのカルボキシル基含有ビニル化合物、アリル化合物またはアクリル系化合物が使用できる。

【0015】以上の多成分からなる含フッ素共重合体の重合方法は、その製造においては通常のラジカル重合法

が採用でき、その重合形態としては溶液重合、懸濁重合、乳化重合が可能である。かかる重合工程の温度は、用いるラジカル重合開始剤によるが、通常0～130℃である。溶媒としてはとくに限定されないが、例えば水、t-ブタノール、エチルアルコールなどのアルコール系、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの飽和炭化水素系、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系、トリクロロトリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタンなどのフッ素系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒などが使用できる。前記ラジカル開始剤としては、例えばジイソプロピルバーオキシジカーボネート、ジ-n-ブロピルバーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルバーオキシジカーボネートなどのジカーボネート類、またはn-ヘプタフルオロブチリックバーオキシド、ラウロイルバーオキ

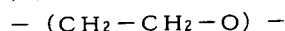


[R<sup>4</sup>は、水素、炭素数1～26の分岐または置換基を有することもあるアルキル基、アルケニル基、脂環式アルキル基、芳香族基または-C(=O)-R<sup>5</sup>で表される有機基 (R<sup>5</sup>は炭素数1～26の分岐または置換基を有することもあるアルキル基、アルケニル基、脂環式アルキル基、芳香族基である。)、nは1～3の整数である。]で表されるエチレングリコール類、エチレングリコールモノエーテル類またはエチレングリコールモノエステル類ならびにエチレングリコールビスフェノールAエーテルなどが例示できる。

【0018】化学式1で表される化合物としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノプロピオネートなど、およびR<sup>4</sup>が炭素数5～20のアルキル基を置換基として有するフェニル基である有機基などを挙げることができる。

【0019】本発明で使用されるエチレングリコール系化合物は、本発明の塗料に添加される硬化剤、たとえば、イソシアネート系化合物、メラミン系化合物などの硬化剤により硬化可能なヒドロキシ基を1個以上含むことが望ましい。

【0020】また、本発明に使用できるポリエチレンオキシド系化合物としては、前記のエチレングリコール系化合物の長鎖タイプのものであって、



で表される繰り返し単位をブロック単位としてまたはランダム単位として分子中に有する化合物であれば特に制限はないが、この繰り返し単位を分子中に4～500個程度含むことが好ましい。また、本発明で使用されるポ

シピバレート、t-ブチルオキシネオデカノエートなどのジアルパーオキシド類、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシドなどのアルキルパーオキシド類、サクシン酸バーオキシドなどの水溶性過酸化物などの通常のラジカル開始剤が使用できる。

【0016】このようにして重合された含フッ素共重合体のフッ素含量としては、耐候性の点からフッ素が8重量%以上であることが好ましい。また分子量は要求される塗膜の強度や柔軟性によって800～50万の範囲で使用することができるが、800以下の場合塗膜の耐候性や柔軟性が低下し、また50万以上の場合塗料化において高粘度となり取扱いにくい欠点が生じるため好ましくない。

【0017】本発明に使用できるエチレングリコール系化合物としては、例えば、一般式

#### 化学式1

リエチレンオキシド系化合物は、本発明の塗料に添加される硬化剤、たとえば、イソシアネート系化合物、メラミン系化合物などの硬化剤により硬化可能なヒドロキシ基を1個以上含むことが望ましい。

【0021】これらの例としては、ポリエチレンオキシド、またはポリエチレンオキシドの末端を炭素数1～22のアルキル基、フルオロアルキル基、アルキルフェニル基またはフェニル基、ビスフェノールA、シロキサン、ポリシロキサン等でエーテル化したもの、または炭素数1～22の脂肪酸、例えば、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、グリセリン脂肪酸、ひまし油もしくはひまし油硬化油、ソルビタン脂肪酸、ソルビトール脂肪酸などでエステル化したものが挙げられるが、これらの製造方法は限定されず、ポリエチレンオキシドに対応する残基を結合させる方法、酸化エチレンを末端となるべき残基を有する原料に付加させて製造する方法などが例示される。

【0022】また、エチレンオキシドとプロピレンオキシドやテトラメチレンオキシドなどのアルキレンオキシドとの共重合あるいはブロック共重合したものや、エチレンオキシドやポリエチレンオキシドの構造単位を有するソルビタン誘導体、セルロース誘導体または多糖類なども好適に用いることができる。

【0023】本発明のエチレングリコール系化合物またはポリエチレンオキシド系化合物の混合比としては、フッ素樹脂塗料の含フッ素共重合体の100重量部に対し、0.1～70重量部の範囲で添加できる。0.1重量部以下では防汚性にほとんど効果がなく、70重量部以上では耐候性、耐水性、硬度等の点で好ましくない。

【0024】これらの含フッ素共重合体を含有した塗料のタイプは特に限定されないが、芳香族系、エステル系、エーテル系、ケトン系などの単独もしくは混合溶媒に樹脂を溶解させた溶剤型、主として水を用いる水系、

あるいは粉体系の塗料を挙げられる。いずれの場合も通常の塗料で当業者が行う方法に従って塗料化が可能であり、顔料や染料を適宜添加することも特に制限する必要はない。

【0025】また、用途によって、他の添加剤、たとえば紫外線吸収剤、光安定剤、防錆剤、分散剤などを添加することができる。以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

【0026】

【実施例】

実施例1~8

クロロトリフルオロエチレン-ビニルエステル-エチングリコールモノアリルエーテル系の共重合体を用いたフッ素樹脂塗料(川上塗料製:フロンコート500)に、エチングリコール(EG)、ポリエチレンオキシド(三洋化成工業製:PEG-200, PEG-60

0、それぞれ分子量200、600)、ポリエチレンオキシドモノメチルエーテル(日本油脂製:ユニオールM-550)の4種を、上記共重合体100部に対して5部、30部、50部、70部添加してそれぞれ改質されたフッ素樹脂塗料を調製した。

【0027】さらに、これらの改質されたフッ素樹脂塗料100部に対し硬化剤としてコロネートHX(日本ポリウレタン工業(株)製)を11部加えて混合し、150mm×70mm×0.8mmのアルミニウム板に約0.04mmの厚みにスプレー塗装した。塗装板は23℃で1週間硬化反応させた後、屋外暴露による汚れ試験を6か月間行った。その結果を表1に示す。判定はJIS-Z8730(色差表示方法)に従い、屋外暴露の前後での色差(△E)を測定することで行った。

【0028】

【表1】

		添加剤	添加量(重量部)	色差(△E)
実 施 例	1	EG	5	4.5
	2	EG	30	4.4
	3	PEG-200	5	4.1
	4	PEG-200	30	3.0
	5	PEG-600	5	3.9
	6	PEG-600	50	2.8
	7	M-550	5	3.5
	8	M-550	70	2.2
	9	EG	5	4.7
	10	EG	30	4.9
	11	PEG-200	5	4.3
	12	PEG-200	30	3.2
	13	PEG-600	5	3.8
	14	PEG-600	50	2.6
	15	M-550	5	3.4
	16	M-550	70	2.3
比較 例	1	なし	—	7.5
	2	なし	—	7.3

暴露試験(試験場所:埼玉県川越市、試験期間:6か月間、試験点数:3点の平均)による。

## 【0029】実施例9～16

クロロトリフルオロエチレン-ビニルエーテル系の共重合体を用いたフッ素樹脂塗料（関西ペイント製：アレスフロン：樹脂固形分60%のキシレン溶液）に実施例1と同様に、エチレングリコール（EG）、ポリエチレンオキシド（三洋化成工業製：PEG-200, PEG-600、それぞれ分子量200、600）、ポリエチレンオキシドモノメチルエーテル（日本油脂製：ユニオールM-550）の4種を、上記共重合体100部に対して5部、30部、50部、70部添加してそれぞれ改質されたフッ素樹脂塗料を調製した。

【0030】さらに、これらの改質されたフッ素樹脂塗料100部に対し硬化剤としてコロネートHX（日本ボリュレタン工業（株）製）を11部加えて混合し、150mm×70mm×0.8mmのアルミニウム板に約0.04mmの厚みにスプレー塗装した。塗装板は23

℃で1週間硬化反応させた後、屋外暴露による汚れ試験を6か月間行った。その結果を表1に示す。判定はJIS-Z8730（色差表示方法）に従い、屋外暴露の前後での色差（ΔE）を測定することで行った。

## 比較例1～2

実施例1～8および実施例9～16で用いたフロンコート500とアレスフロンに添加剤を添加しないで、実施例1の方法に従って硬化剤のみを添加して塗装し、その評価を行った。その結果を表1に示す。

## 【0031】

【発明の効果】塗膜の屋外における暴露試験の結果を示す表1の色差の数値について、実施例と比較例のあいだで比較するならば、本発明の防汚性フッ素樹脂塗料は屋外使用において汚染が少なく、長期にわたって清掃、洗浄などの保守作業を軽減し得るという顕著な効果を奏する。

フロントページの続き

(51) Int.C1.<sup>5</sup>  
C 0 9 D 171/02

識別記号  
P L Q

府内整理番号  
9167-4 J

F I

技術表示箇所